

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Leila TOUMI et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: PROCESS FOR TREATING KERATIN MATERIALS WITH AROMATIC ACTIVE PRINCIPLES

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☒ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
- | <u>Application No.</u> | <u>Date Filed</u> |
|------------------------|-------------------|
| 60/459,641 | April 3, 2003 |
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
France	02 15298	December 4, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SHIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Richard L. Treanor

Registration No. 36,379

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 22 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

GB 540 01 W / 010591

4 DEC 2002 REMISE DES PIÈCES DATE 75 INPI PARIS LIEU 0215298 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 4 DEC. 2002 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Bureau D.A. CASALONGA - JOSSE 8, avenue Percier 75008 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) b02/1472FR-BP OA 02 398			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques impliquant la libération contrôlée de principes actifs aromatiques à partir de particules de polymère aromatique.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		L'OREAL	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008 PARIS	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

4 DEC 2002 REMISE DES PIÈCES DATE 75 INPI PARIS LIEU 0215298 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI DB 540 @ W / 010501	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		B02/1472FR-BP OA02 398	
6 MANDATAIRE <i>(s'il y a lieu)</i>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		Bureau D.A. CASALONGA - JOSSE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	8, avenue Percier	
	Code postal et ville	[7 5 0 0 8] PARIS	
	Pays		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requis pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence)</i> : AG [] [] [] [] [] [] [] [] [] []	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
Axel CASALONGA, bm 92 1044 i Conseil en Propriété Industrielle			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**Procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques
impliquant la libération contrôlée de principes actifs aromatiques à
partir de particules de polymère aromatique**

5 La présente invention concerne un procédé de traitement cosmétique
des matières kératiniques et notamment des matières kératiniques humaines
telles que les cheveux, les phanères et la peau, comprenant la libération
contrôlée d'un principe actif cosmétique aromatique à partir de particules de
10 polymère synthétique à groupes aryle ayant une température de transition
vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 45 °C, ainsi qu'un kit permettant de mettre
en œuvre un tel procédé.

15 L'utilisation d'actifs cosmétiques sensibles au milieu de formulation
est un problème qui n'a pas encore trouvé de solution satisfaisante. Une
approche consiste généralement à ajouter ledit principe actif au moment de
l'emploi dans le milieu de formulation. Cette solution peut toutefois présenter
des inconvénients considérables car elle peut nécessiter des étapes de
dissolution ou d'homogénéisation qui sont difficiles à mettre en œuvre dans le
cadre d'une utilisation domestique.

20 Par ailleurs, cette solution n'est pas satisfaisante lorsque la dégradation
du principe actif par un des composants du milieu de formulation est si rapide
qu'une importante fraction du principe actif est détruite avant même le procédé
de traitement. Un exemple concret d'une telle situation est la coloration
d'oxydation des cheveux utilisant à la fois des précurseurs de colorants
25 d'oxydation (bases et coupleurs) et des colorants directs. Un procédé de
coloration d'oxydation des cheveux implique classiquement le mélange
extemporané d'une solution colorante contenant des précurseurs de colorants
d'oxydation, incolores ou faiblement colorés, avec un agent oxydant qui
déclenche une condensation oxydative des précurseurs aboutissant à la
30 formation de composés colorés de masse élevée à la surface des ou dans les
fibres kératiniques.

Très fréquemment, et en particulier pour l'obtention de nuances à
reflets chauds (cuivrés, violines ou acajou), on ajoute aux colorants

d'oxydation des colorants "directs" qui ne participent pas à la réaction d'oxydation mais interagissent directement avec les cheveux.

5 Les précurseurs de colorants d'oxydation sont conservés dans un compartiment séparé en présence d'un agent réducteur qui a pour fonction de stabiliser la composition en empêchant l'oxydation prématurée des précurseurs. Les agents réducteurs les plus utilisés tels que le métabisulfite de sodium et les thiols présentent toutefois l'inconvénient de dégrader un certain nombre de colorants directs ce qui interdit la conservation des deux types de colorants (colorants d'oxydation et colorants directs) dans un même compartiment.

10

La demanderesse a résolu le problème de l'instabilité des colorants directs en présence de réducteurs, et plus généralement le problème que pose l'utilisation de principes actifs cosmétiques sensibles au milieu de formulation, grâce à un procédé de traitement cosmétique qui implique l'utilisation de principes actifs enfermés dans une matrice protectrice particulière, puis la libération progressive dudit principe actif par dégradation chimique de ladite matrice protectrice au moyen d'un réactif approprié.

15

20 L'incorporation de principes actifs hydrophiles, et en particulier hydrosolubles, dans des particules polymériques solides est souvent problématique car les principes actifs sont généralement incompatibles avec la matrice polymérique et l'on observe un "suintement", c'est-à-dire une lente migration des molécules de principe actif vers le milieu extérieur.

20

25 L'encapsulation des principes actifs de faible masse dans des microcapsules ou nanocapsules classiques – c'est-à-dire dans des particules constituées d'une phase liquide hydrophile entourée d'une enveloppe polymérique – obtenues soit par polymérisation interfaciale, soit par émulsion multiple eau/huile/eau suivie d'une évaporation du solvant, soit par coacervation, s'avère également dans la plupart des cas insatisfaisante car les capsules préparées relarguent généralement les principes actifs plus ou moins vite dans la phase aqueuse extérieure. Un tel relargage est également observé pour d'autres types de structures organisées telles que des vésicules ou des émulsions multiples.

25

30

La demanderesse a résolu ces problèmes pour un groupe particulier de principes actifs de faible masse, à savoir pour des principes actifs comportant un ou plusieurs noyaux aromatiques, en incorporant ces principes actifs dans des particules comprenant un polymère qui porte un certain nombre de groupes aryle et qui, à température ambiante, est à l'état vitreux. Ce polymère, pour pouvoir être dégradé et libérer le principe actif cosmétique lors du procédé de traitement cosmétique, doit comporter des liaisons covalentes susceptibles d'être coupées par un réactif approprié.

La présente invention a par conséquent pour objet un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, en particulier des matières kératiniques humaines telles que les cheveux, les phanères et la peau, comprenant l'application simultanée ou consécutive de deux compositions (a) et (b),

• la composition (a) contenant des particules comprenant

(i) au moins un principe actif cosmétique, de préférence hydrosoluble, comportant un ou plusieurs groupes aromatiques, carbocycliques ou hétérocycliques, monocycliques ou polycycliques condensés, ayant un poids moléculaire inférieur ou égal à 1000, et

(ii) au moins un polymère synthétique à groupes aryle ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 45 °C et comportant des liaisons covalentes susceptibles d'être coupées par un réactif R présent dans la composition (b), et

• la composition (b) comprenant au moins un réactif R capable de couper certaines liaisons covalentes du polymère arylé formant les particules de la composition (a),

la coupure chimique des liaisons du polymère arylé formant les particules présentes dans la composition (a) par le réactif R présent dans la composition (b) aboutissant à une libération du principe actif cosmétique aromatique.

Les particules de l'invention sont soit des particules composites, soit des capsules également appelées particules à structure noyau-enveloppe. Dans ce dernier cas, la paroi ou enveloppe des capsules est constituée par le ou les polymères à groupes aryle et le noyau contient le ou les actifs cosmétiques

sous forme solide. De préférence les particules de l'invention sont des particules composites, c'est-à-dire des particules dans lesquelles le ou les actifs cosmétiques sont dispersés ou dissous au sein de la matrice polymérique.

5 L'invention a encore pour objet un kit pour le traitement cosmétique des matières kératiniques, en particulier des matières kératiniques humaines telles que les cheveux, les phanères et la peau, comportant au moins deux compartiments (A) et (B) qui contiennent respectivement les compositions (a) et (b) telles que définies ci-dessus.

10 Comme expliqué en introduction, le procédé objet de la présente invention et le kit permettant de le mettre en œuvre présentent un intérêt particulier lorsque la composition (a) contient en outre un agent chimique capable de dégrader ledit principe actif cosmétique aromatique. La présence de
15 cet agent chimique dans la composition (a) n'est toutefois pas essentielle pour l'invention car l'agent capable de dégrader le principe actif cosmétique peut tout aussi bien être un agent physico-chimique extérieur tel que la température ambiante ou le rayonnement solaire. Ainsi, le procédé de l'invention pourrait servir à prolonger l'action d'une composition solaire en libérant
20 progressivement des filtres solaires photosensibles qui se trouvent photostabilisés par encapsulation dans les particules de polymères arylés décrits ci-après.

25 Le terme "polymères synthétiques à groupes aryle" utilisé pour désigner les polymères servant à la fabrication des particules utilisées dans la présente invention englobe des polymères comportant un certain nombre de groupes aryle et/ou arylène, de préférence phényle et/ou phénylène, les groupes arylène pouvant former la chaîne principale du polymère ou bien faire partie des chaînes latérales. Il peut s'agir d'homopolymères ou de copolymères
30 séquencés, statistiques ou alternés, obtenus par polyaddition ou par polycondensation. Ce terme englobe également les polymères de greffage ayant une structure ramifiée ou réticulée.

Les polymères arylés formant la matrice ou l'enveloppe des particules utilisées dans la présente invention, doivent, bien entendu, être insolubles dans

l'eau et dans la plupart des solvants cosmétiquement acceptables. Les polymères arylés utilisés sont par conséquent de préférence non-ioniques, c'est-à-dire exempts de charges susceptibles de les rendre solubles dans l'eau ou dans d'autres solvants polaires.

5 Comme indiquée ci-dessus, la température de transition vitreuse du polymère formant la matrice ou l'enveloppe des particules utilisées dans le procédé de la présente invention doit au moins être égale à 45 °C. Elle est de préférence supérieure ou égale à 50 °C et idéalement supérieure ou égale à 60 °C. Ce paramètre est essentiel pour l'invention. En effet, il s'est avéré que le

10 caractère figé, vitreux du polymère à température ambiante était une condition indispensable pour empêcher la migration des molécules de principe actif encapsulées vers la surface des particules ou bien la pénétration de l'agent chimique à l'intérieur des particules. Or, les particules utilisées dans la présente invention sont susceptibles d'être exposées à des températures relativement

15 élevées qui règnent par exemple l'été à la plage. Lorsque la température des particules s'approche alors de la température de transition vitreuse du polymère, celui-ci se plastifie et il y a un risque de fuite du principe actif hydrophile vers l'extérieur des particules.

20 Comme expliqué ci-dessus, le polymère arylé utilisé pour la protection des principes actifs aromatiques ne doit pas seulement permettre une encapsulation satisfaisante du principe actif, mais doit également se dégrader assez rapidement en présence d'un réactif approprié de manière à permettre la libération du principe actif au cours du procédé de traitement cosmétique.

25 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les liaisons covalentes du polymère arylé, susceptibles d'être coupées par le réactif R sont des liaisons Si-C_{aromatique}, telles que Si-phényle, et/ou des liaisons disulfure (liaisons S-S).

30 La demanderesse a observé en effet, que ces deux types de liaisons, même lorsqu'elles font partie de la chaîne macromoléculaire d'un polymère solide, insoluble dans le milieu réactionnel, peuvent être coupés rapidement par exemple en présence de peroxyde d'hydrogène.

Dans le cas d'un procédé de coloration d'oxydation des cheveux – mode de réalisation préféré du procédé de l'invention – ce dernier composé

joue alors à la fois le rôle de réactif R (dégradation du polymère arylé) et celui d'agent oxydant permettant la condensation oxydative des précurseurs de colorants d'oxydation.

5 Un autre réactif R, capable de couper des liaisons Si-C_{aromatique}, englobe les ions fluorure, par exemple sous forme de sels de fluor tels que le fluorure de sodium, de potassium ou de tétrabutylammonium. Les sels de fluor peuvent également être utilisés en combinaison avec l'eau oxygénée (H₂O₂) et augmentent alors la vitesse de coupure des liaisons Si-C_{aromatique} et accélèrent la libération du principe actif hydrosoluble.

10

Un groupe de polymères arylés préférés selon l'invention est formé par les polyorganosiloxanes comportant des groupes aryle, de préférence phényle, portés directement par les atomes de silicium du squelette siloxane. Les polyorganosiloxanes phénylés peuvent avoir une structure linéaire, ramifiée ou

15

La teneur appropriée en groupes aryle, et en particulier phényle, des polyorganosiloxanes dépend, entre autres, de la quantité de principe actif à incorporer. En effet, la demanderesse a constaté que, pour un type de polymère donné, la quantité de principe actif qu'il est possible d'encapsuler de manière stable semble augmenter avec la teneur en groupes aryle. Par ailleurs, la teneur en groupes aryle a une influence sur la température de transition vitreuse, celle-ci étant généralement plus élevée pour des teneurs en groupes aryle plus importantes.

20

25

La demanderesse a obtenu des résultats satisfaisants en particulier pour une teneur en groupes aryle telle que le rapport du nombre de groupes aryle au nombre d'atomes de silicium est comprise entre 1/15 et 2/1. On préfère tout particulièrement des polyorganosiloxanes ayant un rapport du nombre de groupes aryle au nombre d'atomes de silicium compris dans l'intervalle allant de 1/10 à 2/1.

30

On peut citer à titre d'exemple de tels polyorganosiloxanes arylés le polymère DC(R) Z-6018, un phénylpropylsilsesquioxane commercialisé par la société Dow Chemical.

Une autre famille de polymères arylés utilisables pour la stabilisation et libération contrôlée de principes actifs aromatiques englobe les polycondensats obtenus à partir de monomères arylés comportant des liaisons disulfure. Ces polycondensats sont généralement des copolymères constitués d'au moins deux types de monomères différents. Les groupes aryle et les liaisons S-S peuvent alors être apportés par un même monomère ou par deux ou plus de deux monomères différents.

Des exemples de monomères comportant une liaison S-S ou à la fois un groupe aryle et une liaison S-S englobent, par exemple, le bis-4-aminophényldisulfure, l'homocystine, la cystamine, le formamidine-disulfure et le di-(2-hydroxyéthyl)disulfure.

On peut citer à titre d'exemples de tels polycondensats les polyuréthanes obtenus par polycondensation d'au moins un diisocyanate et d'au moins un composé comportant deux fonctions à hydrogène labile, choisies par exemple parmi les fonctions hydroxyle, thiol, amine primaire et amine secondaire, les monomères étant choisis de manière à ce qu'au moins un type de comonomères comporte un groupe aryle et au moins un comonomère comporte une liaison disulfure (S-S). Il ressort de ce qui précède que le terme "polyuréthanes", tels qu'il est utilisé dans la présente demande, englobe non seulement les polyuréthanes proprement dits comportant des liaisons carbamate (-NH-CO-O-), mais également les polyurées (à liaisons -NH-CO-NH- ou -NR-CO-NH-) et les polythiourées (à liaisons -NH-CO-S-).

Les polycondensats arylés peuvent également être des polyesters ou polyamides obtenus par polycondensation d'au moins un diacide ou d'un dérivé activé d'un diacide, avec respectivement au moins un diol ou au moins une diamine, ces monomères étant choisis, comme précédemment, de manière à ce qu'au moins un des types de monomères comporte un groupe aryle et au moins un type de monomère comporte une liaison disulfure.

Les monomères donnant les polycondensats arylés ci-dessus, à savoir les polyuréthanes, polyesters, polyamides et copolymères de ceux-ci, sont connus dans la technique.

On peut citer à titre d'exemple de monomères non-arylés :

• les diisocyanates aliphatique tels que l'hexaméthylènediisocyanate et l'isophorone-diisocyanate,

• les diols aliphatiques tels que les alkylèneglycols ou polyalkylèneglycols,

5 • les diamines aliphatiques telles que les alkylènediamines,

• les diacides aliphatique tels que l'acide succinique, l'acide fumarique, l'acide adipique et l'acide sébacique, ou les anhydrides ou chlorures de ces diacides,

• les aminoalcools,

10 • les aminoacides.

A titre d'exemples de monomères arylés, on peut citer

• les diisocyanates aromatiques tels que le toluènediisocyanate et le diphénylméthanediisocyanate,

15 • les diamines aromatiques telles que les phénylènediamines, éventuellement substituées,

• les diols aromatiques tels que les bisphénols, par exemple le bisphénol A,

20 • les diacides aromatiques tels que l'acide téréphtalique et l'acide isophtalique.

La polycondensation des monomères divalents énumérés ci-dessus aboutit à des structures linéaires. Pour l'obtention de structures ramifiées, on peut ajouter une certaine fraction de monomères au moins trivalents, tels que
25 le trichlorure d'acide 1,3,5-benzènetricarboxylique, le tétraisocyanate de silicium, la 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine, le glycérol, le polyglycérol, ou le glycérol polypropoxylé à terminaisons amino.

30 Les particules de la présente invention peuvent avoir des structures et des tailles très variables découlant de leur procédé de préparation et liées à l'application envisagée.

Il peut s'agir par exemple de microparticules obtenues par broyage d'un matériau solide constitué d'une matrice de polymère phénylé dans laquelle sont finement dispersés ou dissous (solution solide) le ou les principe(s)

actif(s) aromatique(s). Ces microparticules ont de préférence une taille moyenne comprise entre 0,05 et 500 μm .

5 D'autres microparticules ayant une taille comprise entre 0,05 et 500 μm peuvent être obtenues par émulsion multiple. Elles ont une structure de type noyau-enveloppe dans laquelle une enveloppe formée par le polymère arylé entoure hermétiquement un noyau liquide contenant le principe actif. La technique de l'émulsion multiple utilisée pour la formation de ce type de particules est décrite par exemple dans les demandes FR 2 766 737 et DE 197 19 297.

10 Dans un autre mode de réalisation, les particules sont des particules à structure noyau-enveloppe ayant une taille relativement plus importante, comprise de préférence entre 0,5 et 10 mm. Ces particules sont obtenues par coextrusion de deux phases, la phase extérieure étant formée par le polymère arylé, à l'état fondu ou sous forme de solution visqueuse ayant de préférence
15 une viscosité supérieure à 1000 centipoises (mesurée à 20 °C), et la phase interne contenant le principe actif à l'état fondu ou sous forme de solution épaisse.

20 Pour protéger efficacement le principe actif dans la matrice polymérique des particules de l'invention, il est préférable que le rapport en poids du principe actif au polymère arylé ne dépasse pas une certaine valeur limite qui dépend par exemple du taux de groupes aryle du polymère. Plus celui-ci est important, plus la limite supérieure du rapport en poids principe actif/polymère arylé donnant lieu à une protection efficace est élevée. La
25 demanderesse a constaté que l'on obtient en particulier des résultats d'encapsulation très satisfaisants pour un rapport en poids du principe actif hydrosoluble aromatique au polymère arylé compris entre 1/1 et 1/50, de préférence entre 1/3 et 1/20.

30 Les particules de polymère arylé contenant un principe actif aromatique hydrosoluble peuvent être préparées selon différentes techniques connues comprenant l'incorporation dudit principe actif aromatique dans une matrice d'un polymère synthétique à groupes aryle ou l'enrobage ou

l'encapsulation d'un tel principe actif hydrosoluble aromatique dans une enveloppe formée d'un tel polymère à groupes aryle.

5 L'incorporation du principe actif dans une matrice peut se faire soit par fusion soit par dissolution du polymère et du principe actif.

Le procédé par fusion comprend les étapes suivantes consistant

- à faire fondre le polymère synthétique à groupes aryle,
- à dissoudre ou à disperser finement le principe actif aromatique dans le polymère fondu,
- 10 ◦ à laisser refroidir le mélange ainsi obtenu jusqu'à température ambiante, et
- à broyer le matériau solide jusqu'à une taille de particules appropriée, de préférence comprise entre 0,05 et 500 μm .

15 Ce procédé présente l'avantage de pouvoir se faire en l'absence de solvants organiques. Il présente toutefois la difficulté de ne pouvoir être mis en oeuvre qu'avec des polymères ayant une température de fusion inférieure à la température de décomposition du principe actif.

Le procédé par dissolution permet de remédier à cet inconvénient. Ce procédé comprend les étapes suivantes consistant

- 20 ◦ à dissoudre le polymère synthétique à groupes aryle et le principe actif aromatique dans un solvant ou mélange de solvants approprié,
- à évaporer le solvant de manière à obtenir un matériau solide, et
- à broyer le matériau solide jusqu'à une taille de particules appropriée, de préférence comprise entre 0,05 et 500 μm .

25 Ce procédé nécessite la sélection d'un solvant ou mélange de solvants permettant de dissoudre à la fois le polymère arylé hydrophobe et le principe actif qui est souvent hydrophile.

30 On peut citer à titre d'exemples de tels solvants ou mélanges de solvants les alcools en C_{1-4} tels que le méthanol, l'éthanol ou l'isopropanol. On peut aussi utiliser d'autres solvants organiques tels que le DMSO et le tétrahydrofurane.

Le broyage du matériau solide vitreux obtenu après refroidissement à température ambiante ou après évaporation du solvant, peut se faire à l'aide de

n'importe quel type de broyeur connu dans la technique permettant d'obtenir des particules ayant la taille souhaitée, de préférence comprise entre 0,05 et 500 μm . On peut citer à titre d'exemples les broyeurs à couteaux, les broyeurs à billes, les broyeurs à broches.

5

Enfin, un troisième type de procédé comprend la coextrusion du principe actif aromatique et du polymère synthétique à groupes aryle de manière à obtenir des particules constituées d'un noyau solide formé par le principe actif hydrosoluble aromatique, et d'une enveloppe solide formée par le polymère synthétique à groupes aryle.

10

La coextrusion du polymère arylé et du principe actif aromatique se fait selon un procédé connu décrit par exemple dans Harper J.M., 1990, *Extrusion of foods in biotechnology and food process engineering*, éditeur Marcel DEKKER Inc. chapitre 10, page 307.

15

Les principes actifs cosmétiques sont choisis parmi les principes actifs aromatiques de faible poids moléculaire c'est-à-dire inférieur à 1000 et de préférence inférieur à 500. Ces principes actifs aromatiques de faible masse sont de préférence hydrosolubles.

20

On entend par principe actif hydrosoluble selon l'invention un principe actif ayant une solubilité dans l'eau, mesurée à 25 °C, au moins égale à 0,1 g/l (obtention d'une solution macroscopiquement isotrope et transparente, colorée ou non). Cette solubilité est de préférence supérieure ou égale à 1 g/l.

25

Le caractère hydrophile des principes actifs aromatiques peut être apporté par un ou plusieurs substituants ionisables ou ionisés, tels que des groupes sulfonate, sulfate, carboxylate, phosphonate, phosphate, amine primaire, secondaire ou tertiaire ou un groupe ammonium

On peut citer à titre d'exemples de tels principes actifs cosmétiques

30

- les colorants tels que les colorants directs, les précurseurs de colorants d'oxydation (bases ou coupleurs),

- les filtres UV-A et UV-B organiques, tels que les dibenzoylméthanes, les benzimidazoles, les benzophénones et les benzotriazoles

- les flavonoïdes tels que ceux contenus dans les extraits de seigle,

- les vitamines telles que la vitamine B12,
- les agents réducteurs,
- les acides tels que l'acide salicylique.

5 Parmi ces principes actifs, on préfère en particulier les colorants capillaires directs et en particulier les colorants directs azoïques, les colorants directs nitrés, les colorants directs anthraquinoniques ou naphthaléniques, les colorants directs triarylméthiniques, les filtres UV organiques et les flavonoïdes. Les colorants directs peuvent être de nature non-ionique,
10 anionique, cationique ou amphotère.

 Comme expliqué en introduction, le procédé de traitement cosmétique de la présente invention est particulièrement intéressant dans le domaine de la coloration d'oxydation des cheveux utilisant à la fois des précurseurs de
15 colorants d'oxydation et des colorants directs sensibles à l'agent réducteur (par exemple le métabisulfite de sodium) destiné à prévenir l'oxydation prématurée des précurseurs de colorants d'oxydation.

 Par conséquent, dans un mode de réalisation particulièrement préféré du procédé de l'invention, on mélange, immédiatement avant emploi,
20 • une composition colorante comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un ou plusieurs précurseurs de colorants d'oxydation, un agent réducteur, et un colorant aromatique, de préférence hydrosoluble, susceptible d'être dégradé par ledit agent réducteur, ce colorant étant enfermé dans des
 particules d'un polymère synthétique à groupes aryle ayant une température de
25 transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 45 °C et comportant des liaisons S-S et/ou des liaisons Si-C_{aromatique}, et
 • une composition oxydante contenant du peroxyde d'hydrogène,
 on applique le mélange ainsi obtenu sur les fibres kératiniques, on laisse
 reposer pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration souhaitée, et l'on
30 rince, lave et sèche les fibres kératiniques.

 L'invention a également pour objet des kits multi-compartiments permettant de mettre en oeuvre le procédé de traitement cosmétique décrit ci-dessus. Un tel kit multi-compartiments selon l'invention comporte au moins

deux compartiments (A) et (B), le compartiment (A) contenant une composition (a) renfermant des particules comprenant

- 5 (i) au moins un principe actif cosmétique, de préférence hydrosoluble, comportant un ou plusieurs groupes aromatiques, carbocycliques ou hétérocycliques, monocycliques ou polycycliques condensés, ayant un poids moléculaire inférieur ou égal à 1000, et
- 10 (ii) au moins un polymère synthétique à groupes aryle ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 45 °C et comportant des liaisons covalentes susceptibles d'être coupées par un réactif R présent dans la composition (b),

et le compartiment (B) contenant une composition (b) qui contient au moins un réactif R capable de couper certaines liaisons covalentes du polymère aryle formant les particules de la composition (a).

- 15 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le kit multi-compartiments est un kit de coloration d'oxydation des cheveux dans lequel la composition (a) contient, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un ou plusieurs précurseurs de colorants d'oxydation, un réducteur et un colorant
- 20 aromatique, de préférence hydrosoluble, susceptible d'être dégradé par le réducteur, ce colorant étant enfermé dans des particules d'un polymère synthétique à groupes aryle ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 45 °C et comportant des liaisons S-S et/ou des liaisons Si-phényle, et la composition (b) contient du peroxyde d'hydrogène.

- 25 Les exemples ci-après illustrent la préparation de particules de polymère aryle contenant un principe actif aromatique hydrosoluble (exemple 1) et un procédé de traitement cosmétique avec libération contrôlée du principe actif par dégradation chimique des particules contenant celui-ci (exemple 2).

Exemple 1Encapsulation d'un principe actif cosmétique hydrosoluble

On disperse 1 partie en poids d'une poudre de colorant azoïque hydrosoluble ayant une masse moléculaire inférieure à 300 g/mole (MIP RED 2985-2, Ciba) dans 10 parties en poids d'un phénylpropylsilsesquioxane ayant une masse de 1500 – 2500 g/mole (DC[®] Z-6018, Dow Corning) à l'état fondu (130 °C) et l'on mélange de manière à obtenir une suspension homogène. On laisse refroidir le mélange jusqu'à température ambiante, puis on le broie à l'aide d'un mortier jusqu'à une taille moyenne de particules d'environ 500 µm. La poudre ainsi préparée est ensuite lavée 3 fois, pendant 24 heures sous agitation, dans une solution aqueuse, puis on la disperse dans de l'eau à l'aide d'un dispersant siliconé (diméthicone copolyol isostearate).

Ce lavage a pour objectif d'éliminer les molécules de colorant qui se retrouvent à la surface des particules broyées. Un dosage de la quantité de colorant contenue dans les particules ainsi lavées révèle que 8 % du colorant ont été éliminés par lavage, c'est-à-dire le taux d'encapsulation est de 92 %.

Efficacité de la protection du colorant encapsulé

La poudre est ensuite dispersée, à l'aide du dispersant siliconé ci-dessus, dans une solution ammoniacale à pH 10,5 contenant 0,53 % en poids de métabisulfite de sodium, et dans une solution ammoniacale à pH 10,5 exempt d'agent réducteur.

Après 2 mois de conservation de ces deux suspensions à une température de 45 °C, le dosage de la quantité de colorant ayant fui dans le milieu aqueux ammoniacal exempt de métabisulfite indique un taux d'encapsulation de 90 %, au lieu des 92 % mesurés initialement, c'est-à-dire une perte d'environ 2 % de la quantité de colorant initialement encapsulée.

Le dosage de la quantité de colorant restant dans les particules conservées pendant 2 mois à 45 °C dans la solution de métabisulfite de sodium, par spectrométrie UV-visible d'une solution de la poudre dans un mélange chloroforme/méthanol (9/1), révèle une perte de colorant d'environ 5 % (87 % de colorant restant au lieu des 92 % initialement encapsulés).

Le fait que la perte de colorant en présence d'agent réducteur (5 %) est légèrement supérieure à celle observée en l'absence d'agent réducteur (2 %) montre qu'une faible fraction de colorant encapsulé a été détruite par l'agent réducteur. Ce résultat peut être attribué à la très grande surface spécifique de la poudre finement dispersée qui favorise les échanges entre la surface des particules et le milieu environnant.

A titre de comparaison, si le colorant est directement introduit dans la solution ammoniacale à pH 10,5 contenant le bisulfite de sodium (donc sans protection par les particules), on constate qu'il est totalement détruit après 2 mois à 45 °C.

Cet exemple montre que le colorant est encapsulé avec un bon taux d'encapsulation et se trouve protégé efficacement contre la dégradation chimique par le métabisulfite de sodium.

Exemple 2

Kit de coloration des cheveux et procédé de coloration

Compartiment A

Colorant direct (MIP RED 2985-2, Ciba)

encapsulé conformément à l'exemple 1

0,1 g m.a.

NH₄OH

2 g

Métabisulfite de sodium

0,53 g m.a.

Eau

q.s.p. 100 g

Compartiment B

Eau oxygénée

à 20 volumes

On mélange 1 partie en volume de la composition du compartiment A avec 1 partie en volume de la composition du compartiment B. Le mélange obtenu a un pH de 9,53. Après 10 minutes, on applique le mélange sur une mèche de cheveux permanentés à 90 % de blancs avec un rapport en poids composition colorante/mèche d'environ 10.

Après un temps de pose de 30 minutes à température ambiante, on rince la mèche avec de l'eau et on la sèche.

Le tableau 1 ci-dessous rassemble les paramètres colorimétriques du système CIE L*a*b* et du système TSL (Teinte, Saturation, Luminosité) (en anglais HSL), mesurés à l'aide d'un colorimètre MINOLTA CM3600d (illuminant D65-10° CSE).

L'écart de couleur ΔE entre la mèche d'origine et la mèche teinte est calculé selon la formule

$$\Delta E = \sqrt{(L^*_{final} - L^*_{initial})^2 + (a^*_{final} - a^*_{initial})^2 + (b^*_{final} - b^*_{initial})^2}$$

Les valeurs obtenues avec la composition de coloration selon l'invention, préparée de la manière décrite ci-dessus, sont comparées à celles obtenues, dans les mêmes conditions, avec un mélange de la composition du compartiment A ci-dessus et d'une solution d'eau acidifiée avec de l'acide phosphorique, exempte de réactif R (H_2O_2) capable de dégrader le polymère formant les particules. Le pH du mélange comparatif appliqué sur les cheveux est de 9,85.

	L*	a*	b*	h (teinte)	ΔE
avant coloration	59,97	1,82	11,12	80,70	
coloration selon l'invention	57,43	5,78	8,52	55,86	5,37
coloration comparative	59,56	1,83	9,83	79,45	1,35

Cet exemple montre clairement que seules les particules mises en contact avec l'eau oxygénée se dégradent rapidement et libèrent le colorant direct encapsulé.

Dans le but de mettre en évidence la libération du colorant direct encapsulé dans un polymère arylé, cet exemple a été réalisé avec un colorant direct en l'absence de précurseurs de colorants d'oxydation.

Il va de soi que la libération du colorant direct par les particules de polymère arylé au contact de l'eau oxygénée, pourra être avantageusement mise à profit dans un procédé de teinture d'oxydation utilisant des précurseurs de colorants d'oxydation connus (bases et coupleurs) qui seraient alors présents dans le compartiment A du kit utilisé ci-dessus.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, en particulier des matières kératiniques humaines telles que les cheveux, les phanères et la peau, comprenant l'application simultanée ou consécutive de deux compositions (a) et (b),
- la composition (a) contenant des particules comprenant
 - (i) au moins un principe actif cosmétique comportant un ou plusieurs groupes aromatiques, carbocycliques ou hétérocycliques, monocycliques ou polycycliques condensés, ayant un poids moléculaire inférieur ou égal à 1000, et
 - (ii) au moins un polymère synthétique à groupes aryle ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 45 °C et comportant des liaisons covalentes susceptibles d'être coupées par un réactif R présent dans la composition (b), et
 - la composition (b) comprenant au moins un réactif R capable de couper certaines liaisons covalentes du polymère arylé formant les particules de la composition (a),
- la coupure chimique des liaisons du polymère arylé formant les particules présentes dans la composition (a) par le réactif R présent dans la composition (b) aboutissant à une libération du principe actif cosmétique aromatique.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le ou les principe(s) actif(s) cosmétique(s) (i) sont hydrosolubles.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que les particules sont des particules composites dans lesquelles le ou les principes actifs cosmétiques (i) sont dispersés ou dissous au sein de la matrice polymérique.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition (a) contient en outre un agent chimique capable de dégrader ledit principe actif cosmétique.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le polymère synthétique à groupes aryle est un polymère non-ionique.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la température de transition vitreuse du polymère synthétique à groupes aryle est supérieure à 50 °C, de préférence supérieure à 60 °C.

5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les liaisons covalentes du polymère arylé, susceptibles d'être coupées par le réactif R, sont des liaisons Si-C_{aromatique} et/ou des liaisons disulfure (S-S).

10 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que polymère à groupes aryle est un polyorganosiloxane comportant des groupes aryle liés directement aux atomes de silicium du squelette siloxane.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le rapport du nombre de groupes aryle au nombre d'atomes de silicium du polymère est compris entre 1/15 et 2/1.

15 10. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le polymère synthétique à groupes aryle est un polyuréthane obtenu par polycondensation d'au moins un diisocyanate et d'au moins un composé comportant deux fonctions à hydrogène labile, ces monomères étant choisis de manière à ce qu'au moins un type de comonomères comporte un groupe aryle
20 et qu'au moins un type de comonomères comporte une liaison disulfure (S-S).

11. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le polymère synthétique à groupes aryle est un polyester ou polyamide obtenu par polycondensation d'au moins un diacide ou d'un dérivé activé d'un diacide, et respectivement d'au moins un diol ou d'au moins une diamine, ces
25 comonomères étant choisis de manière à ce qu'au moins un type de comonomères comporte un groupe aryle et qu'au moins un type de comonomères comporte une liaison disulfure (S-S).

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le réactif R est le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).

30 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le principe actif cosmétique aromatique a un poids moléculaire inférieur ou égal à 500.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le principe actif cosmétique aromatique porte au moins un groupe ionisé ou ionisable.

5 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le rapport en poids du principe actif cosmétique au polymère arylé est compris entre 1/1 et 1/50, de préférence entre 1/3 et 1/20.

10 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le principe actif cosmétique est un colorant capillaire direct, un précurseur de colorant d'oxydation, un filtre UV organique ou un flavonoïde.

15 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les particules présentes dans la composition (a) sont des microparticules ayant une taille moyenne comprise entre 0,05 et 500 μm ou des particules ayant une taille moyenne comprise entre 0,5 et 10 mm.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que les particules ou les microparticules ont une structure noyau-enveloppe dans laquelle le noyau est formé par ou contient ledit principe actif cosmétique aromatique et l'enveloppe comprend ou est formée par ledit polymère synthétique à groupes aryle.

20 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'on mélange, immédiatement avant emploi,
• une composition colorante comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un ou plusieurs précurseurs de colorants d'oxydation, un agent réducteur et un colorant aromatique susceptible d'être dégradé par l'agent

25 réducteur, ce colorant étant enfermé dans des particules d'un polymère synthétique à groupes aryle ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 45 °C et comportant des liaisons S-S et/ou des liaisons Si-C_{aromatique}, et

30 • une composition oxydante contenant du peroxyde d'hydrogène, que l'on applique le mélange ainsi obtenu sur les fibres kératiniques, que l'on laisse reposer pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration souhaitée, et que l'on rince, lave et sèche les fibres kératiniques.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que l'agent réducteur est le métabisulfite de sodium ou un thiol.

21. Kit pour le traitement cosmétique des matières kératiniques, en particulier des matières kératiniques humaines telles que les cheveux, les phanères et la peau, comportant au moins deux compartiments (A) et (B), qui contiennent respectivement les compositions (a) et (b) telles que définies dans l'une quelconque des revendications précédentes.

22. Kit selon la revendication 21, caractérisé par le fait que la composition (a) contient, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un ou plusieurs précurseurs de colorants d'oxydation, un réducteur et un colorant aromatique, de préférence hydrosoluble, susceptible d'être dégradé par le réducteur, ce colorant étant enfermé dans des particules d'un polymère synthétique à groupes aryle ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 45 °C et comportant des liaisons S-S et/ou des liaisons Si-phényle, et que la composition (b) contient du peroxyde d'hydrogène.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Docket No.: 236691US

Filing Date: Herewith



22850